PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE

NR. 9. LWÓW, WRZESIEŃ 1921. ROCZNIK V.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

PROF. K. SMOLEŃSKI.

BADANIA NAD PIROGENACJĄ ROPY NAFTOWEJ [1]).

WSTĘP.

Ropa jako źródło węglowodorów aromatycznych.

Kiedy przed kilkudziesięciu laty przemysł chemiczny syntetyczno-organiczny, oparty na przetwarzaniu węglowodorów aromatycznych, stawiał pierwsze kroki po tej drodze, która w przyszłości miała go doprowadzić do wspaniałego rozwoju, posiadał on jedyne źródło tych węglowodorów w smole węglowej, otrzymywanej jako odpadek przy wytwarzaniu gazu świetlnego z węgla.

Ku końcowi zeszłego stulecia, kiedy wytwarzanie syntetycznych barwików organicznych, środków lekarskich i t. p. przetworów chemicznych, doszło do rozkwitu i pomimo szybkiego rozwoju gazownictwa, przemysł chemiczny zaczął odczuwać brak podstawowego surowca, węglowodorów aromatycznych, zaczął on korzystać, w corazto większym zakresie z nowego źródła tych węglowodorów: smoły węglowej, otrzymywanej przy koksowaniu węgla na koks hutniczy, oraz z benzoli, otrzymywanych przez wymywanie, zapomocą t. zw. oleju chłonnego, z gazów odchodzących z pieców koksowych.

---

[1]) Odczyt wygłoszony w Polskiem Towarzystwie Chemicznem, dnia 3 lutego 1921 r.

Tak stały sprawy aż do wielkiej wojny europejskiej. Wojna wywołała olbrzymie zapotrzebowanie węglowodorów aromatycznych, niezbędnych do wyrobu materjałów wybuchowych, środków lekarskich etc. Wkrótce po rozpoczęciu wojny okazało się, że te państwa, które przed wojną nie potrafiły rozwinąć u siebie przemysłu, dającego węglowodory aromatyczne, oraz przemysłu chemicznego, na przetwarzaniu ich opartego, nie są wstanie skutecznie walczyć z państwem niemieckim; państwa te musiały w czasie wojny rozwijać swój przemysł chemiczny i starać się o zaopatrzenie go w surowce, a w tej liczbie w węglowodory aromatyczne i ich pochodne. Po zrobieniu wszystkiego co się dało, w celu wyzyskania dawniej znanych źródeł węglowodorów aromatycznych: smoły pogazowej i smoły i „benzoli" z koksowni, kiedy głód „aromatyczny", a szczególniej „toluolowy" nie mógł być tą drogą nasycony, przypomniano sobie, że istnieje trzecie źródło węglowodorów aromatycznych, przed wojną zupełnie zaniedbane, w postaci ropy naftowej.

Przypomniano więc sobie, pod naciskiem głodu „aromatycznego", że według badań całego szeregu chemików, prawie wszystkie ropy naftowe zawierają, obok węglowodorów parafinowych, olefinowych i naftenowych, większe lub mniejsze ilości węglowodorów aromatycznych, a otrzymane z nich benzyny zawierają benzol, toluol i ksylole; z benzyn tych niektóre wykazują zaledwie ślady tych węglowodorów, inne natomiast zawierają je w znacznych ilościach, dochodzących do 30—40%; szczególniej zasobne w węglowodory aromatyczne są benzyny z Borneo, Jawy, Kalifornji. Francja korzystała w czasie wojny z tych benzyn (szczególniej z benzyny borneońskiej), zaopatrując w nie swoje fabryki materjałów wybuchowych; przez nitrowanie benzyn, prawdopodobnie po uprzedniej rektyfikacji, otrzymywano znaczne ilości, potrzebnych dla celów wojennych, nitrozwiązków aromatycznych.

W Austrji, również przypomniano sobie, że badania szeregu polskich chemików, a głównie prof. Freunda i Załozieckiego wykazały, że prawie wszystkie ropy galicyjskie są wybitnie aromatyczne, a odpowiednie frakcje benzyny, zawierają do 10—15% węglowodorów aromatycznych. Jednocześnie zwrócono w Austrji uwagę na wynalazek rumuńskiego chemika Edeleanu. Wynalazek miał pierwotnie na celu uwalnianie niektórych gatunków nafty, „zanieczyszczonych" węglowodorami aromatycznemi, od tych węglowodorów w celu ulepszenia ich palności i świetlności w lampach. Sposób polega na ekstrahowaniu nafty płynnym bezwodnikiem siarkowym, w temperaturze poniżej —10°; płynny SO_2 rozpuszcza przeważnie węglowodory aromatyczne, które w ten sposób mogą być oddzielone od węglowodorów parafinowych i naftenowych. Sposób ten zastosowano do aromatycznych benzyn galicyjskich, otrzymując tą drogą ekstrakty, o zawartości około 50% węglowodorów aromatycznych, przydatne do nitrowania.

W Rosji, która już na początku wojny znalazła się w obliczu zupełnego

prawie braku benzolu i toluolu, w poszukiwaniu środków ku zwiększeniu ich ilości, zwrócono również uwagę na zbadanie benzyn kaukaskich. Benzyny kaukaskie, jak to wiadomo było już od dawna, zawierają nieznaczne ilości węglowodorów aromatycznych. Wśród benzyn groznieńskich i majkopskich natomiast znaleziono dosyć zasobne w benzol i toluol i czyniono poważne próby w celu zużytkowania ich do bezpośredniego nitrowania. Sposób Edeleanu nie był wtedy w Rosji dostatecznie znany i wypróbowany.

Jednakże głównem źródłem węglowodorów aromatycznych — benzolu i toluolu — dla Rosji, poza koksowniami, które usilnie w czasie wojny starano się przystosować do uzyskania tak zwanych produktów ubocznych, stały się nie benzyny aromatyczne, lecz produkty uzyskane z ropy drogą pirogenacji.

Przypomniano sobie, że już w latach 70-ych zeszłego stulecia chemik rosyjski Letnyj wykazał, że przez pirogenację ropy, przepuszczanie jej przez ogrzane do czerwoności rury żelazne, można otrzymywać obok znacznych ilości gazu, smołę, zawierającą znaczne ilości węglowodorów aromatycznych. Przypomniano sobie dalej, że od lat wielu były czynione w Rosji próby fabryczne na większą skalę (przez Ragozinych, Nobla i innych) w celu praktycznego urzeczywistnienia badań Letnyj'ego dla otrzymywania węglowodorów aromatycznych. Z tych prób najważniejszą wykonano około roku 1900 przez „Fabrykę aniliny w Kineszmie" nad Wołgą. Fabryka ta wybudowała urządzenie próbne do pirogenacji ropy według sposobu opatentowanego przez Nikiforowa.

Urządzenie to funkcjonowało przez czas dłuższy, praca jego była sumienna kontrolowana i badana przez chemików; wyniki zostały uznane za zadawalniające pod względem technicznym; jednakże wprowadzenia tego sposobu na stałe zaniechano z powodu, że nie wytrzymywał on kalkulacji wobec niskich cen na benzol i toluol zagraniczny (angielski).

Przypomniano sobie również w Rosji, że przy wytwarzaniu skomprymomanego gazu „olejowego" (ropnego) do oświetlania wagonów kolejowych otrzymuje się, przez ściskanie gazu do *ca* 10 atmosfer, płyn (t. zw. „Hydrocarbon"), zawierający około 75% węglowodorów aromatycznych, głównie benzolu, i że smoła otrzymana przy tem w gazowniach olejowych zawiera znaczne ilości węglowodorów aromatycznych. Przypomniano sobie jeszcze i stwierdzono, że te same fakty mają miejsce przy otrzymywaniu z ropy naftowej t. zw. gazu Blau'a [1]). Wtedy to, w czerwcu r. 1915, w łonie świeżo powstałego Komitetu Wojenno-Przemysłowego, z inicjatywy mojej i prof. Poraj-Koszyca przeprowadzono laboratoryjne i fabryczne próby pirogenacji ropy. Próby fabryczne przeprowadzone były na większą skalę, w 3 gazowniach

---

[1]) Wielka fabryka gazu Blau'a była czynna przed wojną pod Petersburgiem w miejscowości „Farforowskij Post".

olejowych: w fabryce gazu Blau'a pod Petersburgiem, w gazowni kolei Mikołajewskiej i w Szkole Chemiczno-Technicznej, przy udziale licznych współpracowników. Próby dały pomyślne wyniki, co do ilości i jakości otrzymywanego benzolu i toluolu. W dalszym ciągu został opracowany przezemnie projekt budowy fabryki do otrzymywania węglowodorów aromatycznych z ropy drogą pirogenacji na 4000 pudów toluolu i 6000 pud. benzolu miesięcznie. Projekt ten został urzeczywistniony w Baku, przez miejscowy Komitet Wojenno-Przemysłowy.

Jednocześnie została wybudowana podobna fabryka przez znaną wielką firmę naftową B-ci Nobel, a potem przybyły jeszcze fabryki Benkendorf'a, Blaugas'u. Ogółem w r. 1916—17 Rosja otrzymywała tą drogą prawdopodobnie około 150 *t* toluolu i 25 *t* benzolu miesięcznie, czyli razem około 5000 *t* „benzoli" rocznie.

Osiągane przez fabryki rezultaty zgadzały się ze znalezionemi przez nas w czasie uprzednich doświadczeń, mianowicie: ze 100 *kg* ropy lub oleju „solarowego" (według naszej nomenklatury „oleju gazowego") otrzymywano: około 45—50 *kg* gazu nie przemytego, około 40—45 *kg* smoły i *ca* 5—10 *kg* koksu i sadzy w retorcie; ze smoły i z gazu (przez wymycie olejem chłonnym) otrzymywano: 4—6 *kg* benzolu, 3—4 *kg* toluolu, 1—2 *kg* ksyloli, 2—4 *kg* naftalinu, pewne ilości antracenu i inne. Prócz tego wszystkie gazownie, pracujące na ropie, otrzymały rozkaz zbierania smoły i przesyłania jej do destylarni, a duża gazownia ropowa w Kazaniu ustawiła dodatkowe płuczki do gazu i destylarnię smoły, produkując znaczne ilości benzolu i toluolu.

Kiedy na wiosnę r. 1919 wyrwałem się z piekła bolszewickiego, zaaklimatyzowałem się trochę w Polsce i zapoznałem w głównych zarysach z faktycznym stanem naszego przemysłu chemicznego, a szczególniej bliżej mnie obchodzącego przemysłu syntetyczno-organicznego (materjały wybuchowe, barwiki, środki lekarskie etc.) myśli moje i chęci zwróciły się w kierunku dalszego prowadzenia prac rozpoczętych w Rosji. Chęci moje spotkały się z inicjatywą ze strony Głównego Urzędu Zaopatrywania Armji, który w osobie p. W. Płużańskiego poparł moralnie i materjalnie zamierzone przezemnie badania, przedewszystkiem badania nad pirogenacją ropy.

Dzięki temu poparciu mogłem wspólnie z współpracownikami swoimi: pp. St. Turowiczem [1]) i R. Dobrowolskim rozpocząć te badania w kwietniu r. ubiegłego 1920. W pilnem przykładaniu się naszem do tych żmudnych badań kierujemy się, oprócz ciekawości czysto naukowej, jeszcze następującemi pobudkami:

1) przeświadczeniem, że państwo polskie, ze względu na potrzeby

---

[1]) P. St. Turowicz pracował jako chemik w Zakładach B-ci Nobel, w dziale pirogenacji ropy i wyniósł stamtąd gruntowną znajomość tej sprawy.

obrony oraz potrzeby przemysłu chemicznego, musi posiadać, oprócz Górnego Ślązka, jeszcze inne źródło węglowodorów aromatycznych, ażeby na wypadek wojny z Zachodnimi Sąsiadami — nie zaznać braku tego podstawowego surowca, w razie zaś gdyby Górny Ślązk, wbrew wymogom Sprawiedliwości, nie przypadł nam w udziale, posiadanie innego źródła węglowodorów aromatycznych staje się niezbędnym warunkiem naszego istnienia i rozwoju naszego przemysłu. Takiem innem źródłem najłatwiej stać się może ropa naftowa, bądź to w drodze pirogenacji, bądź to przez wyzyskanie naszych benzyn aromatycznych [1]).

2) przeświadczeniem, że trwały rozwój polskiego przemysłu chemicznego, dla którego mamy dzisiaj wyjątkowo sprzyjające warunki, nie może się obejść samem naśladownictwem przemysłu obcego, a więc głównie niemieckiego, lecz musi się oprzeć na własnej pracy twórczej, która powinna dążyć przedewszystkiem do techniczno-przemysłowego wyzyskania naszych surowców, a w pierwszej linji tych, których nie posiadają nasi Zachodni Sąsiedzi, więc głównie ropy naftowej i gazu ziemnego.

Każde badanie czysto naukowe, czy naukowo-techniczne wykonane nad tymi surowcami, posuwa nas o krok dalej po drodze do stworzenia własnego przemysłu chemicznego. Program badań naszych został wobec tego zakreślony szeroko i ma objąć następujące trzy główne kierunki.

A. Pierwsza część badań ma na celu dokładne naukowe zbadanie przebiegu i rezultatów zwykłej pirogenacji ropy, z którą doświadczalnie zapoznaliśmy się w Rosji. A więc przedewszystkiem zbadanie pirogenacji przeprowadzonej nad kilku typowymi gatunkami rop galicyjskich. Jako takie typowe gatunki udało się nam otrzymać (z wielką trudnością!) ropy następujące: 1. ropę „bezparafinową", zachodnio-galicyjską z Krosna, 2. ropę „parafinową" z Borysławia i 3. ropę, podobno wysoce aromatyczną z Bitkowa. Prób pirogenacji rop galicyjskich przeprowadzono dotychczas bardzo mało. Znaczna różnica w składzie chemicznym rop galicyjskich i bakińskich pozwalała żywić obawę, że ropy nasze, przeważnie parafinowe z domieszką tylko naftenów (i węglowodorów) aromatycznych przy pirogenacji będą dawały inne jakościowo lub przynajmniej ilościowo produkty, niż wybitnie naftenowe ropy bakińskie. Obawę tą słyszałem z różnych stron i od praktyków i od chemików-teoretyków. Obawa ta znajdowała pewne potwierdzenie w tem, że nieliczne próby pirogenacji rop amerykańskich (pensylwańskich), wybitnie parafinowych, niedawały dostatecznej ilości węglowodorów aromatycznych. Należy więc tą obawę usunąć przez doświadczenia pirogenacyjne na kilku gatunkach rop galicyjskich. Przytem może się wyjaśnić sprawa, czy niektóre

---

[1]) Jesienią r. 1920 rozpoczęliśmy badania naukowo-techniczne nad aromatycznemi benzynami galicyjskiemi. Sprawozdania z tych badań podamy do druku oddzielnie.

gatunki rop, dla tych lub innych powodów, nie nadają się specjalnie do pirogenacji.

Prócz tego ta część *A.* badań ma dać odpowiedź na następujące pytania: 1) Jakie i w jakiej ilości związki zawarte są w smole pirogenacyjnej; chodzi tu szczególniej o zbadanie olejów średnich i cieżkich, które badane były mało. W Rosji pracowano głównie na benzol i toluol, naftalinem mało się interesowano, zaś o antracen niedbano zupełnie; innych składników smoły nie badano zupełnie, a mogą być między nimi związki bardzo ciekawe teoretycznie i praktycznie. 2) Jaki jest wpływ zmiennych warunków pirogenacji, a głównie temperatury, na jakość i ilość produktów. W Rosji drogą doświadczeń fabrycznych doszliśmy do wniosku, że najodpowiedniejszą, ze względu na wydatek toluolu, o który tam prawie wyłącznie chodziło, jest temperatura ok. 700°. 3) Jakie są, w różnych wypadkach, ilości gazu, oraz jego składniki.

Po ukończeniu serji doświadczeń nad pirogenacją ropy całkowitej, mamy zamiar badać pirogenację destylatów ropnych, a przedewszystkiem t. zw. o l e j u g a z o w e g o, frakcji pośredniej między naftą a smarami. Frakcja ta z natury rzeczy zdaje się być najodpowiedniejszym materjałem do pirogenacji, jako tani odpadek nafciarstwa, znajdujący mało zastosowania.

Jest to zwykły materjał surowy do otrzymywania gazu świetlnego z ropy. W Rosji w fabrykach pirogenacyjnych stosowano z powodzeniem zamiast ropy t. zw. „ciemny olej solarowy", który odpowiada naszemu olejowi gazowemu. Prócz oleju gazowego, ciekawą byłoby rzeczą wypróbować pirogenację ropy odbenzynowanej, ewentualnie „odnaftowanej". Ze względów teoretycznych warto wypróbować pirogenację benzyny i nafty.

Wszystkie doświadczenia tej serji mają być wykonane w zupełnie identyczny sposób (oczywiście oprócz warunków zmiennych), ażeby umożliwić porównanie osiąganych rezultatów.

B. Ta część będzie miała na celu wypróbowanie odmiennych od zwykłego sposobów pirogenacji, powiedzmy, dla przykładu pirogenacji z zastosowaniem katalizatorów, pirogenacji pod zmniejszonem lub zwiększonem ciśnieniem i t. p., z myślą powiększenia wydatku pożądanych węglowodorów, ułatwienia prowadzenia procesu (np. przez obniżanie temperatury pirogenacji, ułatwienie regulowania), zastosowania tańszych odpadków naftowych, uzyskania nowych pożytecznych produktów i t. p. Tu będą wypróbowane niektóre nasze pomysły oryginalne, o których dziś jeszcze zawcześnie byłoby mówić.

C. Nareszcie w tej części zajmiemy się opracowaniem sposobów technicznego, a głównie techniczno-chemicznego, zużytkowania rozmaitych produktów i odpadków od pirogenacji, w tej myśli, że dopiero należyte wyzyskanie wszystkich produktów uczyni z pirogenacji ropy zyskowną gałąź przemysłu chemicznego.

Ostatecznym, idealnym celem naszych badań będzie założenie podwalin

naukowo-technicznych pod nową gałęź przemysłu chemicznego, opartego na pirogenacji ropy. Na wypadek, gdyby surowa rzeczywistość miała obalić nasze zamierzenia, pocieszamy się myślą, że osiągnięte rezultaty naukowe pozostaną użytecznymi dla wielu innych spraw naukowych czy technicznych. Badania nasze zaledwie zostały rozpoczęte.

Inwazja bolszewicka przerwała je nam w lipcu i dopiero dziś w grudniu (r. 1920) możemy przystąpić do prowadzenia ich w dalszym ciągu. Podana do druku „Część I-sza badań" jest więc jakby wstępem do zamierzonych badań.

CZĘŚĆ PIERWSZA BADAŃ

opracowana przy udziale pp. St. Turowicza, R. Dobrowolskiego i innych,

wykonana nad ropą krośnieńską, miała dać odpowiedź głównie na następujące pytania:

1) czy ta ropa galicyjska da przy pirogenacji wyniki zbliżone do otrzymywanych w Rosji, czy też odmienne; 2) czy uda się znaleźć takie warunki pirogenacji, żeby otrzymywać benzole dostatecznie czyste, przydatne do rozmaitych celów przemysłu chemicznego [1]); 3) jaka jest ilość i jakość produktów w zależności od warunków pirogenacji, głównie temperatury.

Charakterystyka ropy *K.*

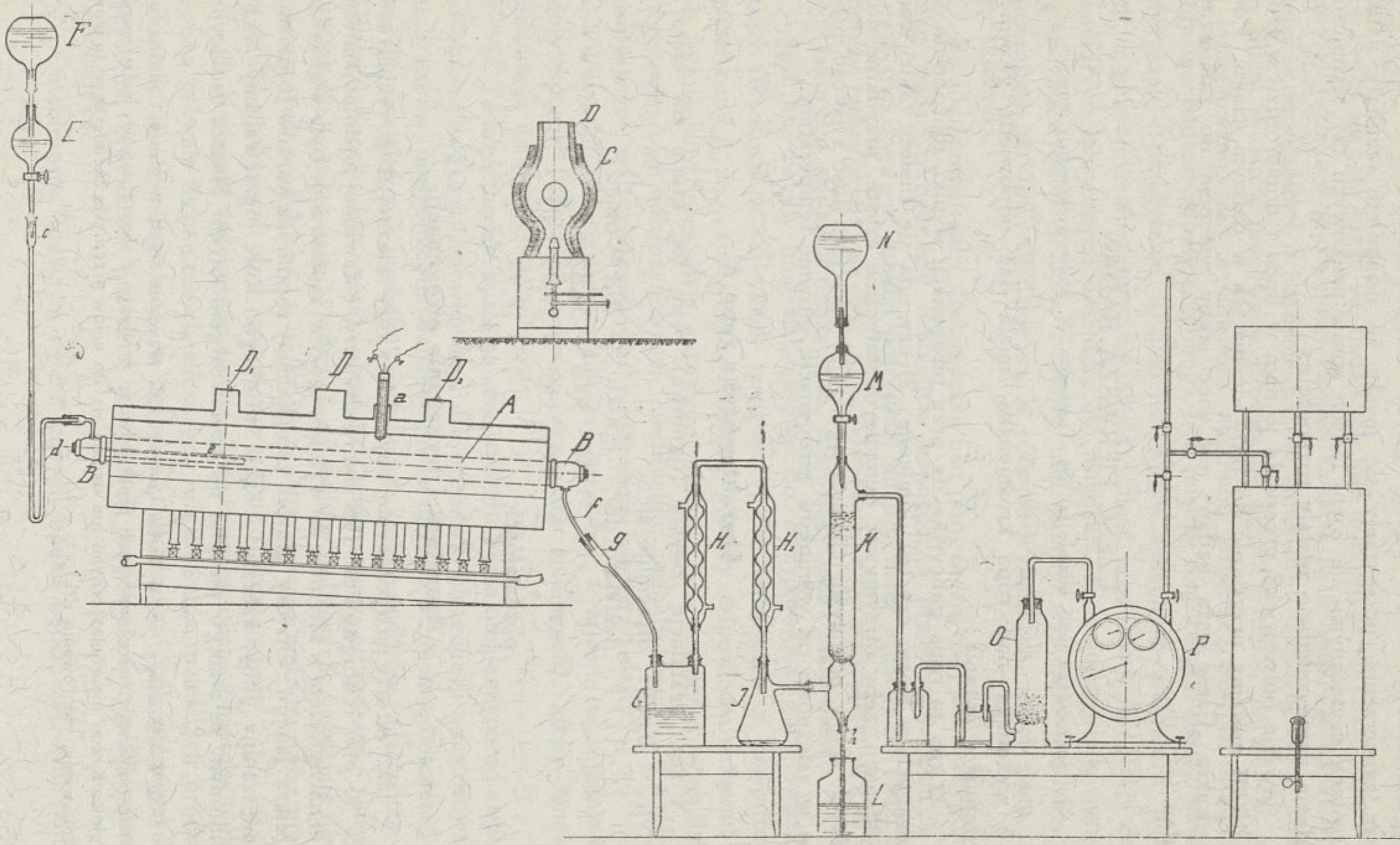
Przez destylację zwykłą (ogniową) ropy tej, która ma ciężar wł. $d^{15^0}/_{15^0} = 0,8797$, otrzymuje się:

destylatu do	150°	— 20,1%	objęt.;
„ „	150—300°	— 34,8%	„ ;
„ „	300—350°	— 27,2%	„ ;
pozostałości		— 17,9%	„ .

Aparatura i wykonanie pirogenacji.

Jako retorty pirogenacyjnej używaliśmy rury żelaznej *A* (p. rycina) o średnicy 50 *mm* i długości ok. 100 *cm*. Końce rury, ustawionej poziomo z nieznacznym nachyleniem w kierunku ku wylotowi gazów, zaopatrzone były w główki *B*, *B* z żelaza lanego. Otwory główek zamykaliśmy zapomocą korków formowanych z mieszaniny gliny, asbestu i szkła wodnego. Rurę ogrzewaliśmy w piecu, zrobionym ze starego piecyka do spalań organicznych. Płaszcz izolacyjny *C*

[1]) W literaturze, np. w dziele Lungego „O przerobie smoły węglowej" można znaleźć zdanie, popieranie przez niektórych praktyków, że produkty z ropy z powodu zanieczyszczenia węglowodorami niearomatycznymi nie nadają się do celów przemysłu chemicznego (nitrowania, sulfonowania, chlorowania itd.).


F
C
c
d
B
D₁
D
a
D₂
A
B
f
g
D
C
N
M
H₁
H₂
K
J
L
O
P

składał się z kilku warstw blachy żelaznej i masy asbestowej, i zaopatrzony był u góry w 3 kominki *DD* z zasuwkami do regulowania ciągu, oraz w otwory *a*, *a* do wstawiania pirometru. Stosowaliśmy pirometr termoelektryczny Le Chatelier'a, wstawiając termoelement, umieszczony w rurce kwarcowej *b* w taki sposób, ażeby koniec rurki prawie dotykał do górnej części retorty. Tak urządzony piec pozwalał nam z łatwością otrzymywać temperatury do 800°, a przy dobrem ciśnieniu gazu nawet do 900°, i ogrzewać retortę bądź równomiernie na całej długości, bądź też rozkładając temperatury inaczej, stosownie do życzenia. Zapomocą lusterka mogliśmy, niezależnie od wskazań pirometru (zapomocą którego określaliśmy temperaturę co 5—10 minut), z barwy żarzenia się rury przekonać się w każdej chwili o prawidłowym rozkładzie temperatur. Przy pewnej wprawie udawało się z łatwością utrzymywać w piecu pożądaną temperaturę w granicach nieprzekraczających 10° *C*.

Do wkraplania ropy służyło następujące urządzenie, ustawione na zewnątrz szafy wyciągowej, w której stał sam piec.

Lejek rozdzielczy (wkraplacz) *E* zaopatrzony był, dla utrzymania ropy na stałym poziomie, w naczynie Mariotte'a *F* w postaci przewróconej do góry dnem kolby, zamkniętej korkiem z rurką doprowadzającą. Z wkraplacza przez rozszerzenie *c* ropa trafiała do rurki syfonowej *d*, a z niej do retorty. Koniec rurki wprowadzony do retorty był zwężony, ażeby ropa trafiała w postaci drobnych a częstych kropel, co zapewniało bardziej równomierny bieg pirogenacji. Ropa kapała nie wprost na dno retorty, lecz na rynienkę *e*, ustawioną na dnie retorty w tym celu, ażeby uniknąć przedwczesnego skoksowania ropy i dać jej czas do stopniowego odparowania. Dla tej samej przyczyny początkową część retorty utrzymywano w nieco niższej, stopniowo wzrastającej temperaturze. Dzięki urządzeniu stałego poziomu ropy we wkraplaczu udawało się, przy pewnej wprawie, tak regulować przypływ ropy (kontrolowany przez liczenie kropli, wyciekających z wkraplacza), żeby zapewnić sobie możliwie równomierny, a z góry wyznaczony, rozchód ropy na godzinę.

Przy drugim końcu retorty odchodzi od niej skierowany ku dołowi przyrostek *f*, służący jako wylot dla gazu i smoły. Przez rurkę *g* prowadzi on do zbiornika smoły *G*, w postaci *ca* 2 litrowej butli Wulfa. Zbiornik ten jest jednocześnie chłodnicą powietrzną, skrapla się w nim i zbiera prawie cała smoła.

Po opuszczeniu zbiornika gazy kierują się do chłodnicy wodnej *H*, którą przechodzą z dołu do góry, a następnie do drugiej chłodnicy H_2, którą przechodzą z góry do dołu i wchodzą do naczynia przejściowego *I*. W tych chłodnicach wodnych, wobec znacznych wymiarów wyżej wskazanej chłodnicy powietrznej, skraplała się zaledwie niewielka ilość smoły, zachowaliśmy je jednak wraz z naczyniem przejściowym, ponieważ służyły one jako „odsmolacze“, uwalniające gaz od cząsteczek ciężkiej smoły, porwanych

w postaci mgły; przyczyniały się do odsmolania kulki chłodnic, szczególniej przy napełnieniu ich kawałkami pociętych rurek szklanych.

Z naczynia przejściowego gaz trafia do pochłaniacza „benzoli“ *K* (skrubera, przemywacza). Urządziliśmy go w postaci przyrządu typu wieżowego, o ciągłem działaniu, dając napełnienie z pociętych na małe kawałki rurek szklanych. Do wkraplania oleju chłonnego użyliśmy takiego samego urządzenia z naczyniem Mariotte'a *N*, jak do wkraplania ropy. Do odprowadzenia oleju nasyconego „benzolami“ służyła syfonowa rurka *h* i zbiornik *L*. Jako oleju chłonnego używaliśmy oleju ciężkiego lub antracenowego z gazowni, uwolnionego uprzednio przez destylację od ciał wrzących poniżej 220°.

Za pochłaniaczem ciągłym stawialiśmy początkowo jeszcze pochłaniacz zwykły w postaci naczynia Wulfa, napełnionego olejem chłonnym, przez który gaz przechodził w postaci małych pęcherzyków z rurki, zaopatrzonej w liczne drobne otworki. Urządzenie to służyło po pierwsze, do kontrolowania całkowitości pochłaniania w pochłaniaczu ciągłym, a po wtóre do wnioskowania, w każdym czasie, o przebiegu pirogenacji, według szybkości przechodzenia gazu. Zresztą, ze względu na dosyć znaczny opór w tym pochłaniaczu, zwiększający niepotrzebnie ciśnienie w retorcie, i mogący być przez to przyczyną strat gazu, w doświadczeniach dalszych usunęliśmy go.

Za pochłaniaczem gaz przechodził jeszcze przez wieżę *O*, napełnioną watą, dla ostatecznego zatrzymania smoły, i trafiał do zegara gazowego *P*, którego wskazania dawały ilości otrzymywanego gazu (po uwzględnieniu temperatury i ciśnienia), a prócz tego dozwalały w każdym czasie zorjentować się z szybkości przepływu gazu co do prawidłowości pirogenacji. Z zegara gazowego gaz przez rozwidloną rurkę z odpowiednimi kranami mógł albo być wypuszczony na zewnątrz budynku, albo trafić do gazomierza.

Sposób wykonania pirogenacji rysuje się już wyraźnie z podanego opisu urządzenia. Do każdego doświadczenia używaliśmy 3000 *gr* ropy, przepuszczając ją w przeciągu 25 godzin, czyli z szybkością 120 *gr* na godzinę. Temperaturę retorty podtrzymywaliśmy na odpowiedniej, różnej w poszczególnych doświadczeniach, wysokości; oleju chłonnego zużywaliśmy około 1500—2000 *gr*. Co pewien czas kontrolowaliśmy z sekundomierzem lub klepsydrą w ręku: ilość kropel wkraplanej ropy i oleju chłonnego oraz szybkość przepływu gazu przez zegar, oraz sprawdzaliśmy temperaturę retorty. Prowadzenie całej pirogenacji mogło być z łatwością dokonywane przez jednego pracownika. Od czasu do czasu brano próby gazu do analizy i innych badań (patrz dalej). Po przepuszczeniu całej ilości ropy ogień stopniowo wygaszano, przyrządy rozłączano, retortę po ostygnięciu czyszczono od pozostałego w niej paku i koksu; określano wagę smoły, przyrost wagi oleju chłonnego, czyli ilość pochłoniętych „benzoli“, ilość pozostałości w retorcie, ilość gazu w litrach według zegara gazowego.

Przerób smoły (mazi) rozpoczynał się od odpędzenia z niej oleju lekkiego, który odbierano do 170°. W niektórych doświadczeniach zbierano gazy, wydzielające się na początku destylacji i poddawano je badaniu.

Destylację oleju lekkiego, po uprzedniem określeniu ciężaru właściwego i refrakcji, urzeczywistniano z małą kolumną rektyfikacyjną ($H = 26\ cm$), napełnioną perłami szklanemi; szybkość destylacji: jedna kropla na sekundę.

Dzielono olej lekki na następujące frakcje:

1. Przedgon od początku wrzenia do 70°
2. Frakcja benzolu surowego, 70°—100°
3. „ toluolu surowego, 100°—125°
4. „ ksyloli surowych, 125°—150°
5. Pozostałość

Przed i na początku destylacji wydzielały się gazy, które zbierano i badano (p. d.!)

Dla każdej frakcji określano $d^{15^0}/_{15^0}$ i $n_D^{20^0}$.

Odpędzanie oleju lekkiego z oleju chłonnego z pochłaniaczy prowadzono również do 170°, zbierając wydzielające się na początku gazy. Określano dla tego oleju lekkiego $d^{15^0}/_{15^0}$ i $n_D^{20^0}$, a następnie albo poddawano go oddzielnie destylacji na takie same frakcje, jak olej lekki ze smoły, albo łączono z olejem lekkim, wydestylowanym ze smoły i poddawano wspólnie destylacji.

Oczyszczanie frakcji surowych węglowodorów uskuteczniano w sposób następujący. Przedewszystkiem stosowano kwas siarkowy stężony w celu usunięcia (przez polimeryzację i w inny sposób) węglowodorów nienasyconych i innych, używając H_2SO_4 (stężonego $d = 1{,}835$) kilkakrotnie, za każdym razem po 2,5 — 5,0% na wagę frakcji póty, póki kwas nie przestawał się silnie zabarwiać i smolić. Oczyszczanie uskuteczniano we flaszkach z przytartym korkiem, silnie wstrząsając w przeciągu 20′, dając się odstać i (po 40′) rozdzielając warstwy. Rozchód kwasu wynosił zależnie od stopnia czystości olejów (porówn. dalej!) 5 — 15% H_2SO_4. Po oczyszczaniu kwasem myto wielokrotnie wodą w lejku rozdzielczym, przyczem warstwa węglowodorowa, początkowo ciemno-zabarwiona, stopniowo staje się mleczno-żółtawą. Po odstaniu się ostatecznem i rozdzieleniu warstw czyszczono dalej ługiem sodowym, używając go w ilości 5% o stężeniu 40%, przemywano wodą i poddawano destylacji z parą wodną aż do wypędzenia węglowodoru. Ta destylacja z parą wodną, jak wykazało doświadczenie fabryk bakińskich, przyczynia się wybitnie do otrzymania czystych produktów, pozwala bowiem, w niskiej temperaturze (benzol wre z parą wodną w 69°) odpędzić węglowodory od rozpuszczonych w nich produktów polimeryzacji. Oczyszczane w ten sposób węglowodory suszono chlorkiem wapnia i otrzymywano ostatecznie:

1. Frakcję benzolu oczyszczonego,
2. „ toluolu oczyszczonego,
3. „ ksyloli oczyszczonych,

dla których określano ilość, $d^{15^0}/_{15^0}$, $n_D^{20^0}$ i liczbę bromową.

Rektyfikacja oczyszczonych frakcyj, uskuteczniana z małą kolumną (H=20 cm), napełnioną ciętym drutem aluminiowym, przy użyciu termometru sprawdzonego o podziałce 0,1°, dawała ostatecznie czysty benzol, czysty toluol i ksylole, oczywiście rozmaitego stopnia czystości, zależnie od warunków pirogenacji.

Dla otrzymanych frakcji określano $d^{15^0}/_{15^0}$, $n_D^{20^0}$ i liczbę bromową.

O badaniu gazu i olejów ciężkich, pozostałych ze smoły po oddestylowaniu oleju lekkiego — patrz dalej!

Rezultaty pirogenacji ropy *K*.

Pierwsza serja doświadczeń miała na celu wyjaśnienie wpływu temperatury pirogenacji na jakość i ilość produktów. Po ustaleniu odpowiedniej dla naszej retorty szybkości przepływu ropy, którą po kilku wstępnych doświadczeniach wybraliśmy równą 120 *gr* na godzinę, przeprowadziliśmy 4 doświadczenia, różniące się pomiędzy sobą tylko temperaturą pirogenacji, którą wybraliśmy:

dla I doświadczenia = 600° — 620°
„ II „ = 650° — 670°
„ III „ = 700° — 720°
„ IV „ = 750° — 770°

Wskazane temperatury, mierzone w przestrzeni ogniowej pieca, tuż ponad retortą, mają wartość tylko względną dla porównania doświadczeń; temperatura wewnątrz retorty wynosiła prawdopodobnie o 50° wyżej od wskazań pirometru.

Ilości otrzymywanych produktów, licząc na 100 części wagowych ropy, wypadły jak następuje:

TABLICA I.

1	Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
2	Wskazanie pirometru	600° — 620°	650° — 670°	700° — 720°	750° — 770°
3	Prawdopodobna temperatura wewnątrz retorty	650° — 670°	700° — 720°	750° — 770°	800° — 820°
4	Ilość otrzymanej smoły	45,0%	41,0%	38,0%	33,0%

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
5 Ilość „benzoli“ pochłoniętych w pochłaniaczu	3,5%	4,5%	6,0%	7,8%
6 Ilość gazu (po przemyciu w pochłaniaczach) % wagowe	44,0%	45,0%	44,0%	40,2%
7 Pozostałość w retorcie (pak, koks)	6,0%	7,5%	9,0%	14,0%
8 Straty	1,5%	2,0%	3,0%	5,0%

Uwaga I-sza. Ilości gazu nie mogły być określone z całkowitą ścisłością wobec niezupełnej, w pewnych chwilach szczelności aparatury. Główna część „strat“ dotyczy prawdopodobnie gazu.

Uwaga II-ga. Wobec utrzymania w przedniej części retorty niższej temperatury pozostałość w retorcie zawierała, oprócz koksu, mniej lub więcej znaczne ilości „asfaltu“ (paku, ciężkiej smoły).

Uwaga III-cia. W doświadczeniu IV, z powodu pęknięcia retorty musiano przedwcześnie przerwać pirogenację, stąd znaczna pozostałość w retorcie i straty. Dane o ciężarze wł. gazu, wadze 1 *L* gazu i objętości gazu (m^3 na 100 *kg* ropy) wskazuje „Tablica II-ga“.

TABLICA II.

1 Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
2 Ciężar wł. gazu po przemyciu w pochłaniaczu	0,8525	0,7307	0,5864	0,4444
3 Waga 1 *L* gazu *gr* w 0°/760 m/m	1,102	0,945	0,758	0,575
4 Objętość gazu w m^3 na 100 *kg* ropy	39,3 m^3	47,6 m^3	58,0 m^3	70,0 m^3

Otrzymane dane z doświadczeń prowadzą do następujących wniosków:

1) Ilość smoły ze wzrostem temperatury pirogenacji zmniejsza się, spadając z 45% przy $t = 600-620°$ do 33% przy $t = 750-770°$.

2) Ilość gazu, po wymyciu „benzoli“, liczona w % wagowych, zmienia się nieznacznie.

3) Ciężar właściwy gazu (po wymyciu benzoli) ze wzro-

stem temperatury spada znacznie, wynosząc przy 600°—620° $d = 0{,}8525$, a przy 750°—770° $d = 0{,}4444$.

4) Objętość gazu ze wzrostem temperatury, wobec znacznego spadku ciężaru właściwego, wzrasta znacznie, wynosząc na 100 *kg* ropy przy $t = 600-620°$, $v = 39{,}9\ m^3$, a przy $t = 750-770°$, $v = 70{,}0\ m^3$.

5) Ilość „benzoli", wymytych z gazu surowego przez olej chłonny, wzrasta ze wzrostem temperatury, wynosząc dla $t = 600°-620°$:3,5%, a dla $t = 750°-770°$:7,8%.

O ilości „benzoli", zawartych w m^3 gazu, będziemy mówili jeszcze dalej, w rozdziale „Badanie gazu".

Już z zestawienia ilości produktów, otrzymywanych w różnych temperaturach, widzimy, jak znaczny wpływ, przy jednakowej szybkości przepływu ropy, wywiera temperatura na przebieg pirogenacji. Opisane dalej badanie składu produktów (smoły i gazu) jeszcze dobitniej wykaże, że odpowiednio wybrana i utrzymywana temperatura jest duszą pirogenacji, od której przedewszystkiem zależy jej wynik; pirogenacja w „niskiej", a pirogenacja w „wysokiej" temperaturze — to praktycznie biorąc, dwa różne procesy. Większość prac nad pirogenacją ropy, opisanych w literaturze [1]) lub znanych z doświadczenia techników gazowniczych, nie uwzględnia dostatecznie tego pierwszorzędnej wagi czynnika, nie zwracając uwagi na dokładne poznanie temperatury; wobec tego prowadzą te prace do rozbieżnych sprzecznych wniosków, a w każdym razie tracą na wartości naukowo-technicznej.

Badanie oleju lekkiego. Przy destylacji smoły otrzymano następujące ilości oleju lekkiego, wrzącego do 170°: (p. Tablica III).

TABLICA III.
Olej lekki

A. Ze smoły

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
1 Ciężar wł. smoły	0,95	1,01	∾1,10	>1,10
2 Ilość oleju lekkiego				
% na smołę	36,7%	28,8%	19,2%	11,9%
% na rope	16,5%	11,8%	7,3%	3,9%
3 Ciężar wł. oleju $d^{15°}/_{15°}$	0,8380	0,8768	0,8847	0,8852
4 Refrakcja 20° n_D	1,4757	1,4972	1,5034	1,5023

[1]) Literaturę dotyczącą pirogenacji ropy, znaleźć można w dziełach: 1. Engler — Das Erdöl. Tom I, str. 562—593. 2. Lunge-Köhler — Die Industrie des Steinkohlenteers. Tom. I, str. 202—213.

B. Z pochłaniaczy

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
5 Ilość oleju lekkiego % na ropę	3,0%	4,0%	5,7%	7,5%
6 Ciężar wł. oleju $d^{15^0}/_{15^0}$	0,7986	0,8698	0,8868	0,8886
7 Refrakcja $n_D{}^{20^0}$	1,4673	1,4907	1,5018	1,5031
8 Ogólna ilość oleju lekkiego ze smoły i z pochłaniaczy % na ropę	19,5%	15,8%	13,0%	11,4%
9 Ze 100 cz. ogólnej ilości oleju lekkiego otrzymano				
ze smoły	84,6%	74,7%	56,1	34,2
z pochłaniaczy	15,4%	25,3%	43,9	65,8

Porównanie przytoczonych danych o ilości olejów lekkich prowadzi do następujących wniosków:

1) Ilość oleju lekkiego ze smoły, w stosunku do wagi ropy i w stosunku do wagi smoły, szybko spada ze wzrostem temperatury, wynosząc 16,5% (resp. 36,7%) przy $t = 600^0-620^0$ i zaledwie 3,9% (resp. 11,9%) przy $t = 750-770^0$.

2) Natomiast ilość oleju lekkiego, odpędzonego z oleju chłonnego, wzrosła ze wzrostem temperatury, wynosząc 3,0% w $t = 600^0-620^0$, i 7,5% w $t = 750^0-770^0$.

3) Ciężar właściwy olejów lekkich i spółczynnik załamania światła, a więc i zawartość w nich węglowodorów aromatycznych, wzrasta ze wzrostem temperatury.

4) Ogólna ilość oleju lekkiego ze smoły i z pochłaniaczy ze wzrostem temperatury spada, wynosząc 19,5% przy $t = 600^0-620^0$ i 11,4% przy $t = 750-770^0$; spadek ilości oleju nie świadczy jeszcze, jak to zobaczymy dalej, o spadku ilości „benzoli".

5) Stosunek ilości „oleju lekkiego ze smoły" do „oleju z pochłaniaczy" ze wzrostem temperatury spada, wynosząc 84,6% przy $t = 600^0-620^0$ i 34,2% przy $t = 750^0-770^0$; wyjaśnienie tego faktu omówimy dalej w części „Badanie gazu".

Destylacja (rektyfikacja I) oleju lekkiego dała w różnych doświadczeniach następujące wyniki (p. Tablica IV, V, VI).

TABLICA IV.
Rektyfikacja oleju lekkiego (ogólnego: ze smoły i z pochłaniaczy)

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
1 Przedgon do 70° % na ropę	1,23%	0,12%	0,03%	0,0%
2 Surowego benzolu 70°–100°	5,89%	7,36	8,23	9,1
3 Surowego toluolu 100°–125°	5,57%	4,31	2,73	0,8
4 Surowych ksyloli 125°–150°	3,27%	1,95	1,43 (4 i 5)	0,9 (4 i 5)
5 Pozostałość > 150°	2,13%	1,35		
6 Straty	1,41%	0,70	0,48	0,6

TABLICA V.
Rektyfikacja oleju lekkiego.

Nr. doświadczenia	I		II	
	% na olej	% na ropę	% na olej	% na ropę
a) Olej lekki ze smoły				
1 Przedgonu do 70°	3,8%	0,63%	0,5%	0,06%
2 Surowego benzolu 70°–100°	27,9%	4,60%	37,8%	4,47%
3 Surowego toluolu 100°–125°	32,8%	5,40%	32,9%	3,89%
4 Surowych ksyloli 125°–150°	19,2%	3,17%	15,6%	1,85%
5 Pozostałość > 150°	10,7%	1,77%	9,0%	1,07%
b) Olej lekki z pochłaniaczy				
1 Przedgonu do 70°	20,5%	0,60%	1,6%	0,05%
2 Surowego benzolu 70°–100°	43,2%	1,29%	71,8%	2,89%
3 Surowego toluolu 100°–125°	5,7%	0,17%	10,5%	0,42%
4 Surowych ksyloli 125°–150°	3,3%	0,10%	2,5%	0,10%
5 Pozostałości > 150°	12,0%	0,36%	7,0%	0,28%

TABLICA VI.

Ciężary właściwe i refrakcje destylatów oleju lekkiego.

Nr. doświadczenia	I		II		III	IV
	ze smoły	z pochłan.	ze smoły	z pochłan.	Ogólny	Ogólny
Destylaty z						
1 do 70° $d^{15^\circ}/_{15^\circ}$ / $n_D^{20^\circ}$	0,7177 / 1,4174	— / 1,4155	— / 1,4570	— / 1,4266	— / 1,4716	—
2 70°—100°	0,8442 / 1,4743	— / 1,4680	0,8775 / 1,4943	9,8698 / 1,4890	0,8869 / 1,5012	0,8833 / 1,5000
3 100°—125°	0,8444 / 1,4765	— / 1,4641	0,8739 / 1,4932	— / 1,4881	0,8736 / 1,4974	0,8736 / 1,4965
4 125°—150°	0,8471 / 1,4783					
4 i 5		— / 1,5012	— / 1,4992	— / 1,5318	—	—
5 > 150°						

Dane ostatnich tablic prowadzą do następujących wniosków:

1) Ilość benzolu surowego (licząc na ropę), otrzymanego ogólnie ze smoły i z pochłaniaczy ze wzrostem temperatury zwiększa się, wynosząc przy $t = 600°—620°$: 5,89%, a przy $t = 750°—770°$: 9,1%.

2) Ilość toluolu surowego natomiast spada ze wzrostem temperatury, wynosząc 5,57% przy $t = 600°—620°$, a 0,8% przy $t = 750°—770°$.

3) Jeszcze znaczniej spada ilość ksyloli i wyższych homologów, wynosząc 5,40% przy $t = 600°—620°$, a 0,9% przy $t = 750°—770°$.

4) Ciężary właściwe i spółczynniki załamania dla wszystkich frakcji wzrastają wraz ze wzrostem temperatury, świadcząc o coraz to większej zasobności ich w węglowodory aromatyczne.

5) Ilość przedgonu, wrzącego do 70°, ze wzrostem temperatury szybko spada, wynosząc przy $t = 600°—620°$: 1,23%, a przy $t = 750°—780°$ — spadając do zera.

Przed rozpoczęciem wrzenia olejów lekkich i na początku wrzenia wydzielają się prócz tego gazy.

Przedgon, szczególniej w doświadczeniach przy niskich temperaturach, składa się głównie z węglowodorów nienasyconych: chciwie pochłania znaczne ilości bromu, a przy staniu, po pewnym czasie, polimeryzuje się na gęsty syrop.

Wszystkie frakcje surowe oleju lekkiego zawierają pewne ilości węglowodorów nienasyconych, szczególniej znaczne przy pirogenacji w niskiej temperaturze. Nie badając narazie ich natury, uwalnialiśmy od nich frakcje, w celu oczyszczenia węglowodorów aromatycznych, w sposób zwykle przyjęty przy przeróbce fabrycznej smoły węglowej, tj. zapomocą H_2SO_4 i $NaOH$, jak to było wyżej dokładniej opisane.

Oczyszczanie chemiczne dało następujące rezultaty (p. Tablica VII):

TABLICA VII.

Oczyszczanie chemiczne „benzoli".

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
I				
1 Benzolu oczyszczonego				
% na frakcję surową	60,0%	84,0	95,0	96,0
% na ropę	3,50	6,17	8,0	8,7%
2 Ciężar wł. $d\,15^0/_{15^0}$	0,8467	0,8784	0,8857	0,8837
3 Refrakcja $n_D\,20^0$	1,4757	1,4975	1,5020	1,5012
4 Liczba bromowa $g\,Br/100\,m$	3,0	0,30	0,30	0,10
II				
5 Toluolu oczyszczonego				
% na frakcję surową	80,0	88,0	93,0	94,0
% na ropę	4,43	3,80	2,53	0,75%
6 Ciężar wł. $d\,15^0/_{15^0}$	0,8467	0,8709	—	—
7 Refrakcja $n_D\,20^0$	1,4768	1,4946	1,4960	1,4970
8 Liczba bromowa	0,8	0,30	0,28	0,10

Zestawienie danych, dotyczących oczyszczania frakcji surowych prowadzi do następujących wniosków:

1) Do zmiany ilości frakcyj oczyszczonych benzolu i toluolu, ze zmianą temperatury stosuje się ta sama prawidłowość, która była wskazana wyżej dla frakcyj surowych.

2) Straty, ponoszone przy oczyszczaniu chemicznem, ze wzrostem temperatury zmniejszają się, czyli że węglowodory aromatyczne w stanie surowym otrzymują się coraz to bardziej czyste. Największą stratę (ok. 40%) wykazuje frakcja benzolowa smoły otrzymanej przy $t = 600^0 - 620^0$.

Straty ponoszone przy oczyszczaniu olejów w otrzymanych przy $t = 700^0 - 720^0$ i $750^0 - 770^0$, wyliczone na 4—7%, praktycznie biorąc są jeszcze mniejsze, albowiem znalezione straty przeważnie muszą być zaliczone na karb strat mechanicznych, nieuniknionych przy całym szeregu operacyj (działanie H_2SO_4, kilkakrotne przemywanie wodą, działanie $NaOH$, przemywanie, destylacja z parą wodną), dokonywanych nad małemi ilościami substancji.

Benzole surowe w doświadczeniu III i IV są nawet bez oczyszczania chemicznego prawie chemicznie czystymi węglowodorami!

3) Czystość otrzymanych po oczyszczeniu węglowodorów (%-wa zawartość w nich węglowodorów aromatycznych), wzrasta ze wzrostem temperatury pirogenacji, jak to widać, ze znalezionych ciężarów właściwych i spółczynników załamania światła.

Przy temperaturze $= 600^0 - 620^0$ mamy węglowodory mocno zanieczyszczone, o zawartości węglowodorów aromatycznych ok. 75%, przy $t = 650^0 - 670^0$ — bardzo już czyste, o zawartości węgl. arom. ok. 95%, zaś przy $t = 700^0 - 720^0$ i $750^0 - 770^0$ — zupełnie wolne od domieszek niearomatycznych!

Dla porównania przytaczamy dla d i n_D czystych węglowodorów, zaznaczając jednocześnie, że węglowodory parafinowe i naftenowe, wrzące w tych samych granicach temperatur, mają znacznie niższe d i n_D. P. Tablica VIII.

TABLICA VIII.

Węglowodór	Ciężar właściwy $d\ t/t$	Spółczynnik refrakcji $n_D\ t$
Benzol	$d^{15^0/15^0} = 0,8854$ [1])	$n_D{}^{20^0} = 1,5011$ [2])
Toluol	$d^{15^0/15^0} = 0,8718$ [3])	$n_D{}^{20^0} = 1,4962$ [4])
Heksan (norm.)	$d^{20^0/4^0} = 0,6603$ [11])	$n_D{}^{20^0} = 1,3754$ [12])
Heptan (norm.)	$d^{20^0/4^0} = 0,6836$ [5])	$n_D{}^{20^0} = 1,3881$ [6])
Cykloheksan	$d^{20^0/4^0} = 0,7764$ [9])	$n_D{}^{20^0} = 1,4258$ [10])
Metylocykloheksan	$d^{20^0/4^0} = 0,7695$ [7])	$n_D{}^{20^0} = 1,4230$ [8])

[1]), [2]), [3]), [4]) i [5]) według Landolt's Tabellen, wyd. 1912 r.; [6]) według Landolta wyd. 1894; [7]) i [8]) Kishner — Centralbl. 1911. II, 363; [9]) i [10]) Zelinsky Ber. 28; [11]) i [12]) Brühl. Ann. 200.

Rektyfikacja oczyszczonych frakcyj benzolowej i toluolowej, wykonana w sposób wskazany na str. 212, dała w ostatecznym rezultacie następujące wyniki, p. Tablica IX.

TABLICA IX.

Rektyfikacja oczyszczonych „benzoli".

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
Zawartość węgl. aromat. w rektyfik. produkcie	75—80%	∾95%	100%	100%
1 Benzolu rektyf. % na ropę	2,50%	5,50%	7,50%	8,3%
2 Toluolu rektyf. „ „ „	3,90%	4,0%	2,75%	0,9%
3 Ksyloli rektyf. „ „ „	2,2%	1,5%	1,30 (3 i 4)	0,8 (3 i 4)
4 Pozostałość	2,1	1,3		
Licząc zaś na chemicznie czyste węglowodory:				
1 Benzolu	1,90	5,20	7,50	8,3
2 Toluolu	2,90	3,80	2,75	0,9
3 Ksyloli	1,70	1,40	0,80	0,3
Razem	6,50%	10,40	10,85	9,5
Stosunek $\frac{\text{benzol}}{\text{toluol}}$	0,65	1,37	2,72	9,22

Własności rektyfikowanych „benzoli".

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV	chemicznie czysty węglowodór
Benzol:					
granice wrzenia	77°—83°	79°—81°	80,0°—80,4°	80,0°—80,4°	80,2°
$n_D^{20^\circ}$	1,4836	1,4980	1,5009	1,5010	1,5011
$d^{15^\circ}/_{15^\circ}$	—	—	0,8852	0,8854	0,8854
Liczba bromowa	—	0,26	0,10	0,05	—

(Dokończenie nastąpi).

DR. J. DOLIŃSKI I INŻ. D. WANDYCZ.

PENTAKOZAN W ROPIE ZACHODNIEJ MAŁOPOLSKI.

Destylując ropę z okolic Krosna, mianowicie z szybu „Kiczery 7“, zauważyliśmy wydzielanie się osadu krystalicznego z frakcji wrącej powyżej 300° *C*. Zdawało się nam pożądane bliższe zbadanie wydzielonego ciała. Osad ten bardzo łatwo rozpuszczał się w gorącym benzolu i innych rozczynnikach, bardzo zaś trudno w kwasie octowym. Najlepszym rozczynnikiem do krystalizacji okazał się alkohol, z którego ciało to wydziela się po oziębieniu w białych, miękkich, jedwabisto połyskujących skupieniach igieł i blaszek. Po wielokrotnej krystalizacji z tego rozczynnika, punkt topnienia *(corr.)* ustalił się przy 54° *C*. Oporność na działanie odczynników chemicznych wskazywała, że mamy tu do czynienia z węglowodorem nasyconym, a punkt topnienia doskonale odpowiadał związkowi $C_{25}H_{52}$.

Mabery wymienia pentakozan między węglowodorami, znalezionemi w stałych osadach ropy pensylwańskiej [1]), również Kraft [2]) izolował ten związek z parafiny twardej z węgla brunatnego. Nie znaleźliśmy w literaturze wzmianki o tem, że pentakozan wykryto również w ropach polskich.

Nie rozporządzaliśmy taką ilością danej ropy, aby można było wydzielić dostatecznie dużo badanego związku, musieliśmy zatem na razie ograniczyć się do spalenia i jednorazowego oznaczenia wielkości cząsteczkowej przez zwyżkę wrzenia benzolu (stała 26,1). Wyniki tych oznaczeń były następujące:

waga subst. = 0·0984 *g*; CO_2 = 0·3067 *g*; H_2O = 0·1315 *g*.

$C_{25}H_{52}$ obliczono: *H* = 14·90% *C* = 85·10%

znaleziono: *H* = 14·98% *C* = 85·00%

waga subst.: 0·1825 *g*; w. benzolu = 14·61 *g*; zwyżka = 0·095°

Ciężar cząsteczkowy znaleziony = 343, obliczony zaś z wzoru $C_{25}H_{52}$ = 352.

Na tej podstawie przypuszczamy, że udało się nam izolować czysty pentakozan z polskiej ropy.

KRAKÓW, LABORATORJUM GAZOWNI MIEJSKIEJ 1921.

---

[1]) Kissling: Chem. Techn. d. Erdöls 13; Proc. Americ. Acad. **40.** 325.

[2]) Berl. Ber. **40.** 4779 (1907).

ROPA „HUMNISKA".

Destylacja ropy w ruchu fabrycznym w °/₀ ciężarowych:

Benzyna do 0.785	Nafta do 0.830	Olej gazowy	Olej kompr.	Olej II	Olej cylindr.
38.90	15.10	9.65	6.90	6.60	21.50

Rektyfikacja benzyny surowej w ruchu fabrycznym w kolonie Heckmanna w °/₀ ciężarowych:

Sur. Benzyna C. g. 15° *C*	0.660/0.680	0.710/0.720	0.745/0.760	0.760/0.770	Pozostałość
0.747	4.24	2.89	16.22	9.82	5.03

Destylacja 100 *cm*³ nafty surowej z kolbki Englera:

C. gat. p. + 15° *C*	p. zapł.	w °/₀ objętościowych					
		150° *C*	200° *C*	250° *C*	270° *C*	300° *C*	Pozostałość
0.807	40°	5.0	49.0	35.0	6.0	3.0	2.0

Analiza destylatów olejowych:

Olej gazowy				Olej kompresorowy				Olej II				Olej cylindrowy			
c. gat. p. +15° *C*	*V* 20° *E.*	p. zapł.	p. krzep.	c. gat. p. +15° *C*	*V* 20° *E.*	p. zapł.	p. krzep.	c. gat. p. +15° *C*	*V* 50° *E.*	p. zapł.	p. krzep.	c. gat. p. +15° *C*	*V* 100° *E.*	p. zapł.	p. krzep.
0.863	1.52	96	— 18° pł.	0.886	2.66	132	— 18° pł.	0.906	2.39	170	— 16	0.946	3.75	236	— 5

Inż. Józ. Wład. Florian.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

Urządzenia do wymywania benzolu z gazu w średnich i mniejszych gazowniach. [Das Gas- und Wasserfach, 1921, 294.] Sprawa produkcji benzolu w gazowniach — jak referuje Dyr. firmy B. A. M. A. G., H. Menzel — stała się w Niemczech w czasie wojny niezwykle aktualną. Brak benzolu i benzyny skłonił rząd niemiecki do zainstalowania urządzeń do wymywania benzolu w 32 większych gazowniach na koszt państwa. Zarazem zużycie płynnych materjałów opałowych wzrasta tak znacznie, że i obecnie benzol jest materjałem stale poszukiwanym, a cena jego wzrosła do 5·60 mk. niem. za 1 *kg*.

Państwo, przywiązując też wielką wagę do rozwoju produkcji benzolu wydało rozporządzenie, na mocy którego gazownie produkujące benzol z gazu uzyskują zwrot podatku węglowego.

Przy wymywaniu benzolu w dawniejszych instalacjach otrzymywano produkt surowy, nadający się bezpośrednio najwyżej do napędu motorów. Obecnie buduje się urządzenia znacznie udoskonalone, produkujące odrazu benzol handlowy. Równocześnie instalacje te uproszczono, przerabiając często płuczki naftalinowe i do celów wymywania benzolu. Doświadczenie wykazało, że instalacje te, nawet w gazowniach mniejszych, pracują korzystnie i rentownie, mianowicie przy obecnych cenach, osiąga się średnio zysk od 80 tysięcy do 100 tysięcy mk. niem. z każdego miljona m^3 wyprodukowanego gazu. *E. Kw.*

Materjały napędne dla motorów. [Das Gas- und Wasserfach, 1921, 304]. Zagadnienie pokrycia zapotrzebowania na płynne materjały opałowe, szczególnie benzynę, niepokoi wszystkie cywilizowane państwa. Sytuacja z przed 30 lat, gdy w Indjach niderl. spalano na wybrzeżach bezcelowo benzynę uległa zupełnej zmianie. Wzrost automobilizmu, awiatyki, stosowania motorów benzynowych w przemyśle i t. p. postępuje tak szybko, że rozwój produkcji benzyny nie jest w stanie dotrzymać mu kroku. Pouczające pod tym względem jest zestawienie cyfrowe, dla Stanów Zjednoczonych, tego najpoważniejszego, światowego producenta benzyny. I tak;

w roku	wypr. benzyny w barył. (1 Bar. = 159 lit.)	ilość automob.
1914	34 700 000	1 700 000
1917	67 000 000	4 900 000
1919	92 700 000	7 500 000

Stan rynku światowego charakteryzuje energiczne poszukiwanie surogatów benzyny. Do takich ma należeć „natalit“, składający się z 54% spirytusu, 45% eteru i 1% trójmetylaminy. Wyrób tego surogatu wiązać się ma z przeróbką odpadków w cukrownictwie. W Ameryce przyjęła się w użyciu mieszanina 38% spirytusu, 19% benzolu, 4% toluolu, 30% benzyny i 9% eteru. W Anglji studjowano gruntownie w czasie wojny problemat produkcji alkoholu z etylenu, dla celów motorowych. Obliczono, że przez wymywanie etylenu z gazu koksowni i gazowni można dojść do produkcji 700 milj. litrów alkoholu rocznie.

Równocześnie w Ameryce podejmowane są od dłuższego czasu prace w sprawie zwiększenia produkcji benzyn przez t. zw. crack'owanie olejów ciężkich, stosując względnie niskie temperatury i wysokie ciśnienie.

W Niemczech natomiast są podejmowane z pozytywnymi rezultatami próby przeprowadzenia smoły z destylacji węgla brunatnego w oleje lekkie przez „uwodornienie“. Otrzymana na obu ostatnich drogach benzyna jest jednak nieco droższą, niż benzyna otrzymana z ropy naftowej. *E. Kw.*

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

— **Kongres chemji stosowanej.** Stowarzyszenie chemji przemysłowej Francji (Société de Chimie Industrielle) urządza w dniach 9, 10, 11 i 12 października b. r. doroczny Zjazd licznych swych członków tak francuskich jak i zagranicznych.

Zjazd ten będący rzeczywistym kongresem chemji przemysłowej obejmować będzie trzydzieści cztery sekcje techniczne odpowiadające różnorodnym zastosowaniom chemji:

Chemja analityczna; urządzenia fabryczne; urządzenia laboratoryjne; gazownictwo i koksownictwo; węglowodory; nafta; destylacja drzewa i jego pochodnych; technologja chłodzenia; wody; metalurgja i elektrometalurgja; szlachetne metale; wielki przemysł chemiczny; elektrochemja; wapno, cement i materjały budowlane; szkło; ceramika i emaljowanie; drobny przemysł chemiczny; przemysł ziem rzadkich; ciała radjoaktywne; barwniki; wytwory farmaceutyczne; preparaty fotograficzne; proch i materjały wybuchowe; esencje; perfumy naturalne i sztuczne; żywica, farby; lakiery; glazury; wosk i jego przetwory; kauczuk i jego surogaty; tłuszcze; mydło, świece, gliceryna; celluloza; papier; materjały plastyczne; sztuczne włókna; blichowanie, farbiarstwo, drukarstwo i apretura; ekstrakty farbiarskie i garbarskie; przemysł garbarski i pokrewne; przemysł fermentacyjny, oinologia, przemysł win owocowych, browarnictwo i gorzelnictwo; cukrownictwo; przemysł mączny, wyrób glukozy; mleczarstwo; środki spożywcze; chemja rolnicza, użytkowanie nawozów.

Wszystkie tematy będą omawiane przez najwybitniejszych specjalistów.

Kongres rozpoczyna się 9 października wieczorem zebraniem towarzyskiem uczestników w muzeum przemysłowem (Conservatoire des Arts et Métiers), gdzie również odbędą się obrady. Otwardzie zjazdu odbędzie się 10 paźdz. o 9·30 rano pod przewodnictwem ministra przemysłu p. Dior'a.

Wiele osobistości ze sfer naukowych i przemysłowych weźmie udział w aktualnych rozprawach kongresu, którego zamknięcie odbędzie się 11 paźdz. o godz. 5-tej popoł. pod przewodnictwem ministra okręgów wyzwolonych (Alzacja i Lotaryngja) p. Loucheur.

Wspólna biesiada odbędzie się następnie tegoż dnia wieczorem w pałacu d'Orsay pod przewodnictwem ministra rolnictwa p. Lefebvre du Prey'a, a następnego dnia uczestnicy zwiedzą fabryki.

— **Wystawa chemiczna w Paryżu.** Wystawa chemiczna urządzona staraniem Stowarzyszenia chemji przemysłowej pod patronatem pana ministra przemysłu z okazji pierwszego zjazdu dorocznego trwać będzie od 7 — 16 paźdź. w lokalu Narodowego Muzeum przemysłowego (Conservatoires national des Arts et Métiers).

Wystawa ta będąca zapoczątkowaniem przyszłych ogólnych wystaw chemicznych będzie miała na razie tylko dwa działy: Urządzenia laboratoryjne i przegląd przemysłu chemicznego, oraz barwniki.

-- **Związek Przemysłowców Hutnictwa Szklarskiego Rzeszy Niemieckiej** założył w Frankfurcie nad Menem poradnię opałową (Wärmestelle) dla hutnictwa szklarskiego pod kierownictwem prof. dr. inż. Quasebart'a. Poradnia zajmie się zastosowaniem doświadczeń na polu techniki opałowej do poszczególnych hut szkła, a to przez zwrócenie uwagi na przeróbkę popiołów po węglu, rozwój opalania pyłem węgla, zastosowanie spalania powierzchniowego do ogrzewania pieców chłodzących, topienia prądem elektrycznym, przebudową na opał gorszem paliwem. Poradnia zebrała wykłady i dyskusję nad tym przedmiotem w osobną broszurę.